

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-290871

(P2003-290871A)

(43) 公開日 平成15年10月14日 (2003.10.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
B 2 2 C 7/02	1 0 1	B 2 2 C 7/02	1 0 1 4 E 0 9 3
9/04		9/04	G 4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	H
18/48		18/48	Z
# (C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 101:00	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2002-90513(P2002-90513)	(71) 出願人	396015666 湘南デザイン株式会社 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号
(22) 出願日	平成14年3月28日(2002.3.28)	(72) 発明者	松岡 康彦 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 英和 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内
		(74) 代理人	100069073 弁理士 大貫 和保 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 焼失樹脂模型及びこの焼失樹脂模型を用いた精密鋳造法

## (57) 【要約】

【課題】 ロウ模型の欠点改善がする樹脂模型において、加温溶融流失性能・高温燃焼性能・残留灰分をクリアーする。

【解決手段】 ロストワックス法に用いられる焼失樹脂模型において、多官能ポリオール成分(A)と、多官能ポリイソシアネート成分(B)から成る2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に、可塑剤(D)を1〜30重量%含有させると共に、ロウ・ワックス成分(E)を1〜20重量%含有させて樹脂液組成物を形成すると共に、該樹脂液組成物を可使時間5分以内で硬化させて形成される。

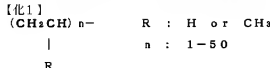
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロストワックス法に用いられる焼失樹脂模型において、  
多官能ポリオール成分(A)と、多官能ポリイソシアネート成分(B)から成る2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に、可塑剤(D)を1〜30重量%含有させると共に、ロウ・ワックス成分(E)を1〜20重量%含有させて樹脂液組成物を形成すると共に、該樹脂液組成物を使用時間5分以内で硬化させて形成されることを特徴とする焼失樹脂模型。

【請求項2】 前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液において、前記多官能ポリオール成分(A)は2.8以上の平均官能基数を有すると共に、前記多官能ポリイソシアネート成分(B)は2.0以上の平均官能基数を有し、且つNCO/OHが0.7〜1.0であることを特徴とする請求項1記載の焼失樹脂模型。

【請求項3】 前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)が反応硬化する時に、前記可塑剤(D)を相分離ミクロ分散せしめることを特徴とする請求項1又は2記載の焼失樹脂模型。

【請求項4】 前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)は、下記する化学構造式によって示されるポリエーテル鎖を2〜25重量%含有することを特徴とする請求項1〜3記載のいずれか一つに記載の焼失樹脂模型。



【請求項5】 前記ロウ・ワックス成分(E)は、粒状、薄片状態又は塊状をした略1cm<sup>3</sup>におさまる大きさであることを特徴とする請求項1〜4記載のいずれか一つに記載の焼失樹脂模型。

【請求項6】 前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に、水分(F)を0.0〜1.0重量%含有させ、水発泡させることを特徴とする請求項1〜5のいずれか一つに記載の焼失樹脂模型。

【請求項7】 前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に、有機溶剤(G)を10〜25重量%含有させることを特徴とする請求項1〜5のいずれか一つに記載の焼失樹脂模型。

【請求項8】 前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に、天然高分子系薬物の微細粒子(H)を1〜10%含有させることを特徴とする請求項1〜6のいずれか一つに記載の焼失樹脂模型。

【請求項9】 請求項1〜8記載の焼失樹脂模型を用いることを特徴とする精密鋳造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はロストワックス法に

よる精密鋳造方法に関するものである。本発明はロストワックス法で用いられるロウ模型の欠点を特定範囲の樹脂模型にて根本的に改善しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】 従来技術としてのロストワックス法による精密鋳造法全体を説明する。

【0003】 ロストワックス法とは、ロウ模型多量生産用金型に溶融したロウ成分を流し込み冷却後脱型することによって、鋳造物製品と同じ形状のロウ模型を製作し、このロウ模型の表面を耐火物で塗り固め、加熱してロウ模型を溶融漏出せしめ、高温焼成にて完全に燃やし切り、空洞化した鋳型を製作し、この鋳型に溶融した合金を注湯し、冷却固化後鋳型を破いて鋳造物を取り出す製造工程を有するものである。

【0004】 さらに詳しく説明すると、このロウ成分を金型に射出成形してロウ模型を製作するが、この時、射出温度・射出圧力・射出圧力保持時間・冷却脱型温度が制御され、一定品質のロウ模型が生産される。こうして製作されたロウ模型は一定温度の恒温室において保管され、寸法精度の保持に十分な注意が払われている。このロウ模型の組み立ては、別途に作成した湯口模型にロウ模型をロウ付けして一体に組み立てられる。組み立てられた模型全体は、ツリーと称せられている。このツリーの形状はそのまま湯口系方案となるので、その設計に当たっては、溶融金属の性質、鋳物の大きさ形状、鋳造条件、ツリーからの切断性等多くの因子を考慮される。

【0005】 こうして製作されたツリーは、コーティングスラリーに浸漬・乾燥を繰り返して層状にコーティングされる。このコーティングスラリーに用いられるバインダーはコロイダルシリカ、エチルシリケート、ハイブリッド等である。これらのバインダーにフィラーとして耐火物微粉末が配合され、スラリーとなる。こうして製作されたスラリーにロウ模型を浸漬し引き上げ後スコーラを振りかけ乾燥する。前記スコーラ粒には、ジシロサイドやモロカイト粒が使用される。こうした操作を数回繰り返すことにてコーティング作業が完了する。

【0006】 次に、オートクレーブにおいて、120〜150℃で鋳型よりロウ模型を溶出せしめる。これを脱ロウと称する。この脱ロウの終わったシェル鋳型は、付着したロウや不完全燃焼のカーボン粉を取り除き且つ鋳型の強度を高めるために、700〜1000℃の高温焼成炉内で段階ごとに昇温され焼成される。こうして製作された鋳型には溶融合金が鋳込まれ、冷却後ノックアウトマシンで鋳型を崩壊させ、鋳物を取り出して湯道・せき等を切断除去し、プラストにて付着残留耐火物を除去する。また、補修可能な部位は溶接にて補修し、グライNDERにて仕上げ後、熟処理して鋳物合金の製品となる。

【0007】 上述したロストワックス法に用いられる模型については各種各様な研究開発が成されて来た。ま

ず、模型として使用されるロウ模型のロウ成分としては、パラフィン、ロジン、カルナバックス、テレフタル酸の配合物が一般的である。このロウ成分については鋳造便覧（日本鋳物協会編集）に詳細が記載されている。また最近では、特開平5-38549号で、ロウ成分にメラミン樹脂を配合したロウ成分の有効性が報告されている。このように、ロウ成分が高温溶融し脱ロウし易い特性を保持することからロウ模型を使用することが有益であり、損失模型としてロウ模型を用いる限り、模型自体の機械的強度特性を向上させるには限界がある。また、模型として、合成樹脂とロウ模型を積層合体させた方式が報告されている。特開平5-23791号は、ワックス表面に合成樹脂膜を形成させた模型を開示する。特開平5-329174号は、歯用綴模型を加熱溶融樹脂で製作し、模型としたものを開示する。さらに、特開平7-90844号は、光硬化性樹脂シートにロストワックス台を積層した模型を開示する。さらにまた、特開平7-299542号は、綿糸や合成材料からなる刺繍模型にワックス・プラスチック材料を塗布した模型を開示する。また、特開平7-47443号は光硬化性樹脂模型や熱溶解樹脂積層模型を金型に挿入し、ロストワックスを射出成形した模型を開示する。さらに、特開2000-263186号は、紫外線硬化樹脂模型にロストワックス台を積層した模型を開示する。このように、模型の一部または全体に合成樹脂が用いられるようになってきたが、これは主にロウ模型の形状保持性向上、簡便な模型製作を狙ったものである。すなわち、造形工法のデジタル化が発達し、それに伴って光硬化樹脂や熱可塑性樹脂の造形への応用が進展した産物である。

【0008】本発明に最も近似するものとして、合成樹脂を使用した模型をロウ模型代替えとしてロストワックス法を利用した精密鋳造法を提唱している特開2000-210755号がある。これは反応射出成形硬化性ポリウレタンフォーム模型を製作し、該模型の周りにシェルモールドを形成し、加熱工程にて模型を脱抜きし、シェルモールドを硬化させて、溶融金属又は溶融合金を鋳造するものである。可塑剤やロウ成分を必須成分とする発泡も、発泡ポリウレタン模型をロウ模型代替えとして用い、ロストワックス法を利用した精密鋳造法を提唱する本発明とは基本的に相違するものである。

【0009】一方、樹脂模型を製作するための材料及び工法の従来技術を説明する。樹脂模型を製作する従来技術は多種多様に存在する。基本となるのは木材やプラスチックの板棒を切削加工・接着加工にて製作する技法である。鋳造模型を製作する木型業界では、寸法精度が良好な乾燥したホウの木、姫小松が好んで使用されている。模型製作時には木材の方向性を打ち消し歪みを回避するために、木材の方向性をまたに組み合わせることによって経日変化に精度の高い木型模型が製作されている。

【0010】プラスチック模型を製作するデザインモデル業界ではベークライト・アクリル・PP・塩化ビニール等の板棒を切削加工・接着加工にて製作される。最近ではマイクロ樹脂バルーンをウレタン樹脂で固めた寸法精度・切削加工性に優れたケミカルウッドが多用され、CAD/CAMの急速な発達によって図面ではなくデータで模型形状を受注し、NCマシンで方向性の無いケミカルウッドを切削加工することによってケミカルウッドの模型を製作するようになっている。

10 【0011】また一方で、CADデータで模型形状を受注しコンピュータ制御した光線を用硬化性樹脂に照射してドーナツ状態の樹脂硬化円盤を製作し、順次積み重ねて3次元樹脂模型としてこの光造形も普及して来た。この光造形法は切削加工無しで中空3次元造形物を製作できる点に最大の特色がある。

【0012】このようにして作成された1個の精密模型をマスターモデルとし、石膏や粘土とか樹脂反応にて石膏型・樹脂型を製作し、そのモールドへ液状樹脂を注入・硬化させて樹脂模型を複製することで複数個の樹脂模型を製作することができる。注型用液状樹脂としては、ウレタン樹脂・エポキシ樹脂・不飽和ポリエステル樹脂・アクリル樹脂等が使用されている。また、要求される樹脂模型の性能を考慮し、樹脂材料が選択されるものである。

【0013】さらに、樹脂模型は、製品を多量に製造する必要がある場合には、上記のような試作模型製作工法ではなく量産製作工法によって製作される必要がある。すなわち、溶融させた熱可塑性樹脂を高温高圧にて金型へ射出し冷却固化後脱型するインジェクション工法となる。また、2液反応性液状樹脂を金型へ射出し、金型内部で重合反応を起こさせながら硬化させるRIM法也是非常により有効な工法であり、短期大量生産工法としてすでに工業化されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、ロストワックス法によって精密鋳造法を製作する場合、模型はロウ成分からなるロウ模型が一般的である。これはロウ成分が高温時に溶融流失しやすく、鋳型高温位成工程において燃焼する性能に優れていると言った特徴を生かしたものであるが、近年精密鋳造物は複雑構造を呈するようになり、また厳しい寸法精度を要求されるようになってきており、ロウ模型では対応できない場合も発生しているのが現状である。

【0015】すなわち、これらロウ模型に関する課題は、エッジが性にいい、細いリブが立ちにくい、細いリブが折れやすい、肉厚部位では脱型時細心の注意を持って脱型しなければならぬ、1mm以下のあまりにも薄い部位を持つロウ模型は製作に技術的限界が存在する等である。また、製作したロウ模型は、表面硬度が低い、傷つきやすい、寸法精度が悪い、持ち運び時落下衝

撃にて損傷する等の問題を有しており、さらに作成したロウ模型は夏場条件で形状変化を起こしやすいため、恒温室にて保存しなければならないという問題を有している。特に、夏場、ロウ模型を移動する時は、細心の注意が必要である。さらに、ロウ成分は比較的低分子の有機物であり、80℃程度で軟化するという問題点を有している。このように、ロウ模型の課題はロウ成分に起因する課題に集中するものである。上述したようなロウ成分に起因する課題を改善するために、ロウ成分の組成変更による改善研究がなされているが、ロウ成分が常温よりやや高い温度で溶解する低融点有機物であるが、常温では結晶化・固体化しているために、根本的な課題の解決には至っていないのが現状である。

【0016】以上のことから、本発明者達は、ロウ模型の欠点改善が約束される樹脂模型で、加温溶融流失性能・高温燃焼性能・残留灰分をクリヤーするための樹脂組成について鋭意研究を重ねた結果、限定された範囲内の樹脂液組成物からなる樹脂模型がロウ模型代替として有効であることを見出し、本発明に至った。

【0017】

【課題を解決するための手段】したがって、本発明は、ロストワックス法に用いられる焼失樹脂模型において、

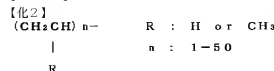
多官能ポリオール成分(A)と、多官能ポリソシアネート成分(B)から成る2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に、可塑剤(D)を1〜30重量%含有させると共に、ロウ・ワックス成分(E)を1〜20重量%含有させて樹脂液組成物を形成すると共に、該樹脂液組成物を可使時間5分以内で硬化させて形成されることにある(請求項1)。特に、可使時間としては、1〜2分が好ましい。

【0018】また、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液において、前記多官能ポリオール成分(A)は2・8以上の平均官能基数を有すると共に、前記多官能ポリソシアネート成分(B)は2・0以上の平均官能基数を有し、且つ $\text{NCO}/\text{OH}$ が0・7〜1・0であることが望ましい(請求項2)。

【0019】さらに、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)が反応硬化する時に、前記可塑剤(D)を相分離ミクロ分散しめることが望ましい(請求項3)。

【0020】さらにまた、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)は、下記する化学構造式によって示されるポリエーテル鎖を2〜25重量%含有することが望ましい(請求項4)。

【0021】



【0022】また、前記ロウ・ワックス成分(E)は、

粒状、薄片状態又は塊状をした略1cm<sup>3</sup>におさまる大きさであることが望ましい(請求項5)。

【0023】さらに、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に、水分(F)を0・01〜1・0重量%含有させ、水発泡させることが望ましい(請求項6)、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に、有機溶剤(G)を10〜25重量%含有させることが望ましい(請求項7)。

【0024】さらにまた、前記2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に、天然高分子系薬物の微細相(H)を1〜10%含有させることが望ましい(請求項8)。

【0025】また、上述した焼失樹脂模型を用いてロストワックス法によって精密製造を行うことが望ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明に使用される2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)の成分配合構成についてまず説明する。2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)の骨格は多官能ポリオール成分(A)と多官能ポリソシアネート成分(B)の2液から構成されるものであり、2液混合により常温で化学反応が開始され発熱硬化するものである。2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に含有される可塑剤(D)、ロウ・ワックス成分(E)は、多官能ポリオール成分(A)または多官能ポリソシアネート成分(B)とどちらかに配合されても良い、両方に配合されても良い。また、水分(F)は多官能ポリソシアネート成分(B)と化学反応を起こすものであるがため多官能ポリオール成分(A)に前もって配合されるものである。天然セルロース系薬物(H)はポリソシアネート成分(B)と化学反応を起こすため多官能ポリオール成分(A)に前もって配合されるものである。有機溶剤(G)は多官能ポリオール成分(A)または多官能ポリソシアネート成分(B)とどちらかに配合されても良い、両方に配合されても良い。

【0027】次いで各成分について説明する。

【0028】多官能ポリオール成分(A)としては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、アミンポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリタジエンポリオール等があり、また特殊なものとしてはマシ油及びその誘導体等が使用される。

【0029】低分子ポリオールとしては、エチレングリコール・プロピレングリコール・1・4-ブタンジオール・グリセリン・トリメチロールプロパン・ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【0030】ポリエーテルポリオールとしては、上記低分子ポリオールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加した各種分子量のポリエーテルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールは、エチレンオキシド単独付加、プロピレンオキシド単独付加、混合付加、順次付加など色々な付加方式によって、末端水酸基が1級・2級となる。これによって、末端水酸基

の反応性が異なり、付加鎖がエチレンオキシド、プロピレンオキシドによって、親水性・疎水性が異なる各種各様なポリエーテルポリオールとなる。また、THFのカチオン重合により得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールもあり、通常PTMGと言われている。

【0031】アミンポリオールとは、アンモニア・エチレンジアミン、ポリエチレンポリアミン等の低分子アミンにエチレンオキシドやプロピレンオキシドが付加されたものである。これによって、アミンポリオールは、分子内に3級窒素を含有することになり、イソシアネートの反応性を促進させる効果を有したポリオールである。アンモニアをスターターとしたアミンポリオールは3官能であり、エチレンジアミンをスターターとしたアミンポリオールは4官能であり、ポリエチレンポリアミンをスターターとすれば、4官能以上の多官能となる。これらは急速硬化を行う本発明には欠かせない成分である。

【0032】ポリエステルポリオールとしては、二塩基酸と低分子ポリオールをエステル化にて分子末端を水酸基とした縮合型ポリエステルポリオールがある。二塩基酸と低分子ジオール・トリオールの種類を選択調整、分子量の調整、多官能低分子ポリオールの少量使用などによって多種多様なポリエステルポリオールとなる。縮合型ポリエステルポリオールに使用される二塩基酸としてはアジピン酸が多用されている。低分子ジオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4ブタンジオール等、トリオールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、それらのアルキレンオキシド低付加物等である。また、ε-カプロラクタムの開環重合型ポリエステルポリオールとしては、開環重合開始剤の種類・使用量を調整することにて官能基数、分子量が調整されるものである。これらにアルキレンオキシドを付加することによって、非常に多官能鎖とポリエーテル鎖を持ったものもあり、非常に多官能性があるものもある。また、エチレンカーボネートの開環にて得られるカーボネートジオールなるものもある。

【0033】アクリルポリオールは、メチルアクリレートやメチルメタアクリレートに末端水酸基を含有するアクリルモノマーを重合させたものであり、アクリル鎖の中に複数の水酸基を持ったアクリルオリゴマーである。アクリルモノマーの種類を選択し分子量を調整することによって形成された各種のアクリルポリオールは、すでに市販されている。造膜するレベルまで重合度を上げて高分子化し、有機溶剤に溶解させた樹脂液は、脂肪族ポリイソシアネートによってわずかな架橋が行われ、耐水性に優れた塗料となる。

【0034】ポリブタジエンポリオールは、末端に水酸基を含有するブタジエンと二重結合を有する化合物との共重合物である。比較的疎水性の強いポリオールであ

る。

【0035】これらの多官能ポリオールをポリイソシアネートでジョイントして末端水酸基としたウレタン化変性ポリオールとしてもよい。この場合、ウレタン化変性によりオリゴマー化され分子量がやや大きくなるので、粘度が増加する傾向が強い。したがって、多官能ポリオールの一部をウレタン化変性ポリオールとすることが好ましい。

【0036】これらの多官能ポリオールは単独使用されても良いし、2種以上を混合使用してもよい。一般的には、目的に対する数多い要求項目を満たすために、各種の多官能ポリオール成分を必要量混合使用することによって、分子構造設計が成されるものである。これらの多官能ポリオール成分(A)は分子末端に活性な水酸基を持つものであり、分子末端の水酸基の種類によってイソシアネートとの反応性が異なるものである。

【0037】特にポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールは、水分との親和性が強く、また微量の水分を含有するものである。この微量水分は水発泡ウレタンで使用する場合には何ら不都合はない。しかしながら、無発泡ウレタンとする場合には微量水分量をしっかりと低減コントロールすることが必要である。そのために多官能ポリオール成分(A)は、加熱混合脱水工程を経て生産されるものである。

【0038】多官能ポリイソシアネート成分(B)とは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を含有する化合物であり、ポリオール成分とは1分子中に2個以上の水酸基を含有するものである。イソシアネート基は非常に反応性に富んだ官能基であり、活性水素を持つ水酸基とか、アミノ基とかチオール基と反応する。アミノ基とかチオール基とは瞬間的に反応するために反応性に乏しいイソシアネート成分と反応性に乏しい芳香族アミンなどに限定適応されるが、それとあまりにも早く反応するためにその組み合わせは多用されていない。

【0039】ポリイソシアネート成分としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートがある。芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートが代表的である。トリレンジイソシアネートは製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には、2,4-体と2,6-体の混合比によりTDI-100(2,4-TDI 100%),TDI-80(2,4-TDI 80%,2,6-TDI 20%),TDI-65(2,4-TDI 65%,2,6-TDI 35%)が市販されている。ジフェニルメタンジイソシアネートは、同様に製造時の化学反応上、各種異性体の混合物として得られ、工業的には純MDIとポリメリックMDIがある。純MDIとは2核体であり、ポリメリックMDIとは多核体であり、純MDIは蒸留にて単離され、釜残としてポリメリ

ックMDIが残る。このポリメリックMDIは製造条件において多核体数が異なるために各種のポリメリックMDIがあり、各メーカーより市販されている。また、ナフタリン核にイソシアネート基を持たせたナフタレンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートが挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートが挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネートを水添した水添キシリレンジイソシアネートやMDIを水添した水添MDIが挙げられる。

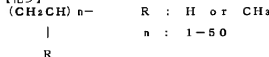
【0040】ポリイソシアネートは一般的に反応性に富むため、特に揮発性のあるポリイソシアネートは毒性が強い。また、色々な変成を施して使用されている。これには、ウレタン変性、二量化、三量化、ポリカルビジミド化、ウレタン変性、プレポリマー化、ブロック化などがある。これらはイソシアネート基の高反応性を利用して自己縮合させたり、活性成分を介してジョイントさせ、末端にイソシアネート基を残したものである。

【0041】多官能ポリオール成分(A)と多官能ポリイソシアネート成分(B)を樹脂成分とする2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に関する本発明上の特定範囲について説明する。

【0042】多官能ポリオール成分(A)と多官能ポリイソシアネート成分(B)を樹脂成分とする2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)は、下記化学構造式に示されるポリエーテル鎖を2〜20重量%含有するものである。

【0043】

【化3】



【0044】多官能ポリオール成分(A)にポリエーテルを使用すると、ポリエーテル鎖が導入されたことになる。ポリエステルポリオールを使用する時、ポリエーテルのエステルならば、ポリエーテル鎖が導入されたことになる。多官能ポリイソシアネート成分(B)がポリエーテルでジョイントされた未反応イソシアネート、言わゆるquasiのプレポリマーならば、ポリエーテル鎖を導入されたことになる。このポリエーテル鎖はウレタン樹脂の樹脂成分であり、特にプロピレンオキシドから誘導されたポリエーテル鎖は非常にソフトである。非常にソフトであると言うことは、脱口・焼成工程にて高温に加熱された時、熱分解を起こし、熱分解で液化流出燃焼しやすい性質を持っている。本発明では、ポリエーテル鎖を2〜25重量%含有させることによって、この特性を巧みに発揮させるものである。ポリエーテル鎖

の含有が2重量%を下るとこの効果は減衰消滅する。ポリエーテル鎖の含有が20重量%以上になるとソフト成分が多くなり硬化物が柔らかくなって、模様に要求される硬度をキープすることができなくなる。したがって、より好ましいポリエーテル鎖の含有量は5〜20重量%である。

【0045】多官能ポリオール成分(A)と多官能ポリイソシアネート成分(B)との配合量は、NCO基数とOH基数を計算し、通常、無発泡ウレタンの場合はNCO基数とOH基数の比率NCO/OHが1.0近辺になるように設計される。発泡ウレタンの場合NCO/OHは、1.0〜1.1程度のイソシアネート過剰領域において設計される。NCO/OH=1.0とはイソシアネート基と水酸基の数が同数であり、きっちと反応が終了する設計である。つまり最高の強度を発現する領域である。本発明では、NCO/OH=0.7〜1.0、NCO不足領域にて設定されているものである。通常、このようなNCO不足領域でウレタンの分子設計は行われな

20 ない。本発明でこのような異常と言えるNCO/OH領域で分子設計を行える理由は、ポリイソシアネート成分の平均官能基数を2.1以上、ポリオール成分の平均官能基数を3.0以上と多官能とすることによって、NCO/OHが1.0以下の領域においても3次元網目構造が取れるからである。この状態はNCO基不足、OH基過剰であるが、使用モノマーが多官能となるため、官能基の完全反応がなくとも、モノマーの連結が完成し、主鎖を構成できるからである。過剰の反応相手のないOH基は、主鎖にOH基を保有した状態にて反応を終結する。このために親水性のキープが高まり、結果として疎水性

30 の強い可塑性を相分離ミクロ分散させることができるようになっているものと考えられる。

【0046】これによって、NCO/OH=0.7〜1.0、好ましくは0.8〜0.9である。NCO/OHが0.7以下になるとイソシアネート基の大幅不足状態となり、反応硬化後3次元網目構造を取れなくなり、極端に硬度低下を引き起こし、ついには形状保持が難しくなるほど柔らかくなる。一方、NCO/OHが1.0以上になるとイソシアネート基が過剰となり、脱型時間が来てても未反応イソシアネート基が残留し、所定硬度が出ないとか、硬化物表面に色むらが発生するとかの好ましくない現象が発生する。

【0047】多官能ポリオール成分(A)と多官能ポリイソシアネート成分(B)の化学反応を促進する触媒としては、金属触媒及びアミン触媒がある。金属触媒としては、オクタル酸亜鉛・オクタル酸鉛やジブチルチンラウレート、ジブチルチンアセテート、等が挙げられる。アミン触媒としてはトリレンジアミン、N,N-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、等が挙げられる。これらの触媒は通常ポリオール成分中に添加される。通常1〜1000ppmが多官能ポリオール成分

(A)に添加され、可使時間が調整される。本発明では、使用可能時間つまり、可使時間が5分以内となるように多官能ポリオール成分(A)に触媒が添加使用されるものである。可使時間が5分以上になると、硬化脱型時間が5時間以上となり、樹脂模型製作上支障をきたすことになる。可使時間が1分以下の場合には反応粘度アップが早く、2液混合・注型作業時間が取りづらくなる。よって、可使時間は1〜2分が好ましい。

【0048】次いで、本発明に使用される可塑剤(D)について説明する。

【0049】本発明に使用する可塑剤(D)は、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視できる化合物で室温では液状である。この可塑剤(D)としては、エステル系可塑剤、エーテル系可塑剤、エステル・エーテル系可塑剤が挙げられる。具体的に、エステル系可塑剤としては、ジオクチルジセバート(DOA)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)が代表的である。その他、酢酸ベンジル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸イソペンチル、エチレンジグリコール安息香酸ジエステル、ポリエチレンジグリコール安息香酸ジエステル、プロピレンジグリコール安息香酸ジエステル、ポリプロピレンジグリコール安息香酸ジエステル、エチレンジグリコールジオリエート、ポリエチレンジグリコールジオリエート、プロピレンジグリコールジオリエート、ポリプロピレンジグリコールジオリエート等が挙げられる。エーテル系可塑剤としては、エチレンジグリコールジブチルエーテル、エチレンジグリコールジフェニルエーテル、ジエチレンジグリコールジブチルエーテル、ジエチレンジグリコールジフェニルエーテル、トリエチレンジグリコールジメチルエーテル、トリエチレンジグリコールジメチルエーテル、トリエチレンジグリコールジエチルエーテル、トリエチレンジグリコールジブチルエーテル、テトラエチレンジグリコールジメチルエーテル、テトラエチレンジグリコールジエチルエーテル等が挙げられる。エーテルエステル系としては、エチレンジグリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレンジグリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレンジグリコールモノフェニルエーテルアセテート等が挙げられる。

【0050】前記可塑剤(D)の使用量は、2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に対して2〜20重量%である。可塑剤(D)の使用量が20重量%以上に高含有させると可塑剤(D)が樹脂模型の表面へブリードし、ベタツキ・タックが発生する。また、可塑剤(D)の使用量が2重量%以下になると、脱泡・焼成工程で樹脂熱分解溶融流失燃焼時に、流出しにくくなる。なぜならば可塑剤(D)は室温では粘度の高い液体であるが、高温

では流出しやすい低粘度となるからである。こう言った効果を強く発揮させるためには可塑剤(D)はできるだけ高含有させたいものである。通常、樹脂成分の中に可塑剤を多く含めると、前述したように、硬化物表面へ可塑剤がブリードし、表面にタックやベタツキを発生する。そこで、できるだけ可塑剤(D)を高含有させるために鋭意検討を行った結果、可使時間5分以内で急速硬化させ、可塑剤(D)が硬化樹脂から相分離し、硬化樹脂の3次元網目構造内にミクロ分散状態で閉じこめられる状態とすることが有効であることを見出し、本発明に至った。

【0051】このような相分離ミクロ分散構造は、蜂の巣状の硬化樹脂の中に可塑剤(D)が包含されているような状態であると表現することができる。また、蜂の巣状の硬化樹脂は強度特性に優れた構造であり、可塑剤(D)を蜂の巣内に大切に保存し、外部へ放出しない立体構造であるということができる。これによって、可塑剤(D)は比較的高含有となっても硬化物表面にじみ出し、タック発生を引き起こすことはない。相分離ミクロ分散構造を取らない場合は、可塑剤は硬化樹脂中に溶解することになり、飽和状態以上になると可塑剤は硬化物表面にじみ出し、タックが出、じみ出しが多いとベタツキが発生し易くなる。このような相分離ミクロ分散構造は電子顕微鏡によって確認されている。相分離ミクロ分散構造を助成するには可使時間5分以内で急速硬化せしめることが必要である。好ましくは3分以内で、特に1〜2分である。可使時間が5分以上になると、相分離ミクロ分散が完結しにくくなり、また模型製作時脱型に1日以上必要となり模型製作上迅速性が失われる。

【0052】可塑剤(D)は、2液反応硬化型樹脂液(C)として存在する時点では均一溶解された状態が必要であり、反応硬化する段階では硬化樹脂から相分離ミクロ分散が助成され、反応硬化完結時点ではミクロ分散した可塑剤が包含され、表面へのブリードが妨げられるものである。こう言った微妙なバランスの上に組成が構成される。つまり、可塑剤(D)と反応硬化性樹脂の親水性・疎水性のバランスがうまく調整された領域に設計される必要がある。このため、親水性セグメントとしては、アルキレンオキサイド鎖が有効であり、疎水性セグメントとしては炭化水素鎖が有効である。これらの親水性セグメント・疎水性セグメントは、使用する原料モノマーの選択によって決定される。これらの親水性・疎水性のバランスは、ある程度乖離させた設計が必要である。2液反応硬化型樹脂液(C)にエチレンオキサイド鎖を多用すると親水性が強くなるし、プロピレンオキサイド鎖にするとエチレンオキサイド鎖よりは親水性が弱まる。エチレンオキサイド鎖やプロピレンオキサイド鎖を少なくすると疎水性が強い2液反応硬化型樹脂液(C)となる。これらを調整することにより、親水性と疎水性のある範囲内で調整することができるようになる

ものである。また、可塑剤(D)の種類と使用量を調整することにより、可塑剤(D)自身の親水性と疎水性をある範囲内で調整することができるようになる。例えば末端をアルキルエーテルとする場合、メチルエーテル・エチルエーテル・ブチルエーテル・フェニルエーテルと変化するに従って疎水性が大きくなる。このように、可塑剤(D)の化学構造と使用量、2液反応硬化性樹脂液(C)の化学構造と使用量を変えて相分離ミクロ分散する領域範囲を設定するものである。このような方法によって、可塑剤(D)を比較的水性が強くなるように、また樹脂成分を比較的水性が強くなるように設定してやると、相分離ミクロ分散がうまく成立する。

【0053】次いで、本発明に使用されるロウ・ワックス成分(E)について説明する。

【0054】ロウ・ワックス成分とは、化学反応を起こす官能基を持たない不活性な揮発性が無視できる化合物であり、室温では結晶性のある固体である。ロウ・ワックス成分(E)としては、天然に存在する天然ロウ及び合成によって得られる合成ワックスがある。天然ロウとしては、我々の身近に存在するロウワックがある。天然ロウ成分の化学組成は高級脂肪酸と高級アルコールから成るエステルであり、ロウエステルと言われている。高級脂肪酸・高級アルコールの炭素数は16以上が主体である。エステル化合物であるから多少酸価が残存する。つまり遊離脂肪酸が残存する。また天然には数多くの飽和・不飽和高級脂肪酸が存在するので、ロウによっては高級不飽和脂肪酸やヒドロキシ酸も含有することになる。これらロウはパラフィンに近い化学構造であり、常温で結晶化又は非結晶化した固体であり、その融点は一般的に80℃前後である。代表的なロウを挙げると、キャンディロウ、カルナバロウ、ライスワックス、密ロウ、蜂ロウ、モンタンロウ、ラノリンロウオリーキュリワックス、アルファワックス、コルン繊維ワックス、サトウキビワックス、木ロウ、スーマークロウ、マイクロリストランワックス、地類等が挙げられる。合成ワックスとしては、ポリエチレンワックス、Fischer-Tropsch合成により得られるワックス、ロウ質共重合体及びそれらのエステル、C8-C32で直鎖状又は分枝状の脂肪鎖を持つ動植物又は鉱物性油の触媒水素添加によって得られるワックスや、シリコンワックス、フッ素含有ワックス等が挙げられる。これらのロウ・ワックス成分は単独または混合され、また第3成分が添加されたロウ成分、ワックス成分でも良い。このロウ・ワックス成分(E)はパラフィン又はレフィンとしての性質が強く、非常に疎水性が強く常温で固体である。よって、多官能ポリオール成分(A)や多官能ポリイソシアネート成分(B)または可塑剤(D)に溶解しにくい性質を持っている。よって、2液反応硬化性樹脂液(C)に配合されても溶解されず、液中系内に浮遊している状態にある。このような状態において、2液反

応硬化型ウレタン樹脂液(C)が急速硬化し、結果的に3次元網目構造の樹脂中に固体として包含されることになる。したがって、本発明の樹脂模型は、その表面にロウ・ワックス成分が直接露出するものではないので、ロウ模型の欠点がごとごとく回避されたとした特徴を持っている。このロウ・ワックス成分(E)は加熱による脱ロウ・焼成工程において「軟化・熱分解・溶解」した樹脂分解物を流動化加速する効果が大きいものである。

【0055】このロウ・ワックス成分(E)は、2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に対して1~20重量%使用されるものである。使用量が1重量%以下の場合、ロウ・ワックス成分(E)を使用することによる脱ロウ効果が消失する。20重量%以上に成ると、2液反応硬化型樹脂液(C)の流動性が強くなり、樹脂模型製作時の作業性が損なわれる。また、樹脂模型自身の強度が低下し、脱型時に割れたり折れたりする可能性が高くなる。よって、好ましくは5~20重量%であり、より好ましくは10~15重量%である。

【0056】このロウ・ワックス成分(E)は、1cm<sup>3</sup>の立方体におさまる粒子状、薄片状、塊状である。粒子状・塊状とは、玉状・または角形糖状・多少変形した形状であっても良い。つまり、真玉とか正角柱などに制限されるものではない。大きさは1cm<sup>3</sup>の立方体に収まる大きさである。好ましくは、直径1mm(略0.8mm<sup>2</sup>)以下である。模型の1mm以下の肉厚部分には、当然このロウ成分は流れ込みにくくなる。したがって、模型中のロウ・ワックス成分(E)の均分布が損なわれることになるが、模型としての形状保持性、寸法精度、加温時の分解溶解流出性、高温時の焼成分解残留灰分が少なく、鋳型製作・精密鋳造が実施できれば良い。模型の1mm以上の肉厚部分には、当然このロウ成分は流れ込みやすい。未硬化樹脂液も流れ込みやすいと言ふことになり、結果的に模型が型より脱型でき、模型全体に樹脂成分が行き渡っておれば良い。模型の肉厚部分にロウ・ワックス成分(E)が多く流れ込むのは、ある意味では好都合である。つまり、肉厚部分は脱ロウ・焼成工程にて溶解流出分解焼成が遅れがちになる。この部位にロウ・ワックス成分(E)が比較的多く流れ込み、硬化樹脂にて固定化されていると、脱ロウ・焼成工程において、溶解流出分解焼成をうまく助成してくれる効果が大きく発現されることになる。

【0057】次いで、本発明に使用される水(F)について説明する。

【0058】水分(F)とは、H<sub>2</sub>Oである。水分(F)とは、①意図的に配合された水分、②通常化学品原料に製造工程上混入する微量水分及び③原料自体が空気中から吸収する水分とがある。ここで本発明という水分(F)とは、これらすべてを含むものである。水分(F)を使用する理由は、多官能ポリイソシアネートとの化学反応によって発生する炭酸ガスを発泡剤とするも



のであり、つまり、ウレタンの水発泡技術を導入するものである。その結果、樹脂模型は、可塑剤(D)とロウ・ワックス成分(E)と気泡とを包含した発泡体と成すものである。これによって、発泡を調整した限定範囲内において、発泡体であるこのような樹脂模型自身はしっかりとした形状保持性を維持し、脱ロウ・焼成工程において熱溶解分流出出燃焼に大きな有効性を発現するものである。

【0059】発泡倍率を決定する主因子は水分(F)の量であり、副因子は型表面の吸着水・外気の温度・湿度などである。水分(F)の量は、2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)に対して、0.01~1.0重量%含有されるものである。好ましくは、0.03~0.5重量%である。より好ましくは、0.08~0.15重量%である。水分(F)が1.0重量%以上になると、気泡が樹脂表面に多量集中して模型表面のスキン層が薄くなり、脱型時にスキン層が破壊され、気泡が凹状態で模型表面に出現することになり、模型表面が不都合となる。つまり、気泡レベルにコントロールすることが必要である。発泡ウレタンにおいては、気泡の大きさを揃えるために整泡剤が使用される。本発明においても当然ながら、整泡剤を添加し、気泡の大きさを揃えることが重要である。

【0060】水分(F)は、通常、多官能ポリオール成分(A)に配合されるものである。この多官能ポリオール成分(A)は水を配合して均一混合し、カールフィッシュ法で微量水分測定を行うことによってコントロールされる。多官能ポリオール成分(A)に配合する場合、水だけでもいいし、水を含有する成分で模型製作上異常を来すものでなければ、特に制限はない。例えば、界面活性剤水溶液、染料水溶液、水性のり、樹脂水溶液等が挙げられる。

【0061】界面活性剤水溶液とは、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤の水溶液である。しかしながら、その水溶液濃度については特に限定されない。つまり、水分を多く含んだ液体洗剤、水分が少なく固形洗剤、粉末洗剤である。これらの添加方式は、多官能ポリオール成分(A)に配合されるものである。これは、多官能ポリオール成分(A)に均一溶解するものであっても良いし、分散遊離状態であっても良い。

【0062】界面活性剤は、一般に長鎖アルキル基からなる疎水性基と、水に溶解しやすい親水性基からなっている。配合系内には、疎水性の強い可塑剤成分(D)やロウ・ワックス成分(E)が存在するので、界面活性剤はこれらの疎水性の強い成分に配向するものと思われる。

【0063】染料水溶液とは、親水性基を持つ染料の水溶液であり、水性のりとは、一種の高分子界面活性剤で

あり、セルロース系高分子水溶液である。

【0064】樹脂水溶液とは、親水性の強い樹脂の水溶液であり、酢酸ビニル、EVA等が代表的である。

【0065】こうして水発泡させる時、気泡の大きさを極力揃えるために整泡剤が使用される。整泡剤とは一種の界面活性剤であり、シリコンにアルキレンオキサイドを付加させたタイプが一般的である。整泡剤を添加して水発泡させることにより、模型の中に比較的均一に同程度の大きさの気泡が点在する発泡体を得ることができる。この場合、模型の強度は低下するが、脱ロウ工程・焼成工程において脱ロウ成分・焼成成分が大幅に減少するため、大きな優位性が発現する。模型の強度には、厳しい要求があるわけではなく、模型脱型時に、スムーズに脱型できる程度の強度で十分だからである。また、脱型後の模型の強度は、持ち運びに耐えるレベルなので、さらに、常温保管時に、形状変化が極めて小さいのであればよい。さらにまた、耐火コーティング時に、コーティング作業に耐える強度を保持されればよい。以上のことから、高強度を求めるものではないので、可塑剤やロウ・ワックス成分を包含した本発明の樹脂模型で十分なのである。

【0066】次いで、本発明に使用される有機溶剤(G)について説明する。

【0067】有機溶剤(G)としては、イソシアネートと化学反応しない不活性な有機溶剤が選択される。不活性な有機溶剤としては、芳香族系有機溶剤・エステル系有機溶剤・エーテル系有機溶剤・脂肪族系有機溶剤・塩素系有機溶剤などがある。有機溶剤(G)に要求される性能としては、多官能ポリエーテル(A)や多官能ポリイソシアネート(B)や可塑剤(D)を溶解すること、臭気がマイルドであること、燃焼時有毒ガスを発生しないこと、経済性が伴うことである。このような要求性能を満たす有機溶剤(G)は、芳香族系有機溶剤から選定されることが好ましく、例えばトルエン、キシレンである。

【0068】2液反応硬化型樹脂液(C)が発熱ゲル化段階において、有機溶剤(G)は気体になりやすく、発泡剤的役割を助成する効果がある。また、硬化脱型後の模型内部には、有機溶剤(G)が多少とも閉じ込められた状態にある。またどちらかと言えば、燃焼にくい肉厚1mm以上の部位には有機溶剤(G)が肉厚部位の内部に残存しており、脱ロウ・焼成工程時燃焼を助成する効果も大きい。また樹脂粘度を低下し、模型製作上の作業性を向上せしめる効果が非常に大きい。

【0069】次いで、本発明に使用される天然高分子系廃棄物の微細片(H)について説明する。

【0070】天然高分子系廃棄物の微細片(H)とは、紙類の廃棄物・木材類の廃棄物・繊維衣類の廃棄物の微細片等である。紙類の廃棄物の微細片としては、新聞紙・広告紙・事務用コピー紙・包装用紙・段ボール等の微

細片が挙げられる。木材類の廃棄物の微細片としては、建築用廃木材・土木用廃木材・家具廃材・間木材・植物の枯れ草、初葉の微細片等が挙げられる。繊維衣類の廃棄物としては、木綿衣類・麻衣類・羊毛衣類の微細片が挙げられる。詳細に例を挙げれば、紙類ならば、使い捨てられた事務用紙をシュレッダーでカットし微細化したもの、木材類ならば、解体・粉砕・切断で生じるおがくず、繊維衣類ならば、単繊維状に破砕切断された繊維くずである。長さ1mm以下の各種形状物まで微細化されたものが好ましい。

【0071】これら天然高分子系廃棄物の微細片(H)は、多官能ポリオール成分(A)に配合されるのが好ましい。天然高分子系廃棄物の微細片(H)の比重は多官能ポリオール成分(A)の比重に近似的なため、沈降・浮上が少なく天然高分子系廃棄物の微細片(H)の液中に均等に分散することになり、混合することにより比較的均一分散させることが容易である。天然高分子系廃棄物の微細片(H)を多官能ポリオール成分(A)の液中に混合する場合に、天然高分子系廃棄物の微細片(H)の中に含まれている空気によって混合が難しく浮上する場合においては、減圧状態で脱気すれば、空気は除去され混合分散が行い易くなる。

【0072】天然高分子系廃棄物の微細片(H)は、一般的に親水性があるため大なり小なり湿気を含有している。よって、天然高分子系廃棄物の微細片(H)を多官能ポリオール成分(A)中に混合分散させると、天然高分子系廃棄物の微細片(H)に含有した水分を持ち込むことになり、多官能ポリオール成分(A)中の水分量が增加することになる。よって、天然高分子系廃棄物の微細片(H)混合量によって持ち込まれた水分量を加味して、多官能ポリオール成分(A)の水分量をコントロールする必要がある。

【0073】2液反応硬化型樹脂液(C)には、各成分の調整剤・安定剤・着色剤・可燃性フイラー・希釈溶剤が添加される。安定剤としては、ヒンダードフェノール系・ヒンダードアミン系酸化防止剤が使用される。着色剤としては、有機染料・カーボン粉が有効である。顔料は焼成工程において、反応として残留するため好ましくない。難燃剤の添加は避けるべきである。可燃性フイラーとしては、中空バールン又は及び炭素粉を1~10%含有させることが有効である。中空樹脂バールンとは、真比重0.15~0.50g/cc、粒子径15~100 $\mu$ mの軽量微粉末であり、UCAR Phenolic Microballoon(ユニオンカーバイド社製)とか、マツモトマイクロスフエアー(松本油脂製薬(株)製)の名称で市販されている。こういった中空樹脂バールン含有をせしめることは、樹脂模型に空気を埋め込むことになり、脱ロウ工程・焼成工程にて分解・流出・燃焼を促進し、残留灰分を少なくするといった効果が発現する。中空樹脂バールンの含有量は樹脂模型に対

し0.1~10重量%である。10重量%以上になると、反応硬化性樹脂液(B)ががきつき、スムーズな流動性が得られ難くなる。よって好ましくは3~8重量%である。

【0074】本発明は、精密製造に用いられる焼失模型として如何なる樹脂組成が最適であるのかを追求し、限定された範囲内の樹脂組成が焼失模型として有効であることを提唱するものである。ロウ模型の欠点である強度不足は樹脂模型とする事によって確実に改善される。樹

脂模型が迅速に製作されなければ経済性が伴わない。最初から樹脂模型は大量生産に結びつくものではないために、少量他品種の樹脂模型を迅速に生産できることが工業化上重要である。そこで、金型・熱可塑性樹脂を用いたインジェクション方式ではなく、急速硬化する反応硬化型樹脂の領域内において焼失模型としての樹脂組成の検討を積み重ねた。

【0075】一方、硬化した樹脂が非常に硬い場合には、加温加熱時に溶融分解流し燃焼が遅れ、樹脂の膨張によって跡型が割れて破損を引き起こすという問題が想定される。よって、硬化した樹脂模型全体が早く軟化し、樹脂の膨張応力が、湯口や空気抜き口へ応力分散されることが必要である。このためには、硬化物である消失樹脂模型の80℃の硬度がショアーD硬度で20~55が最適であることを見出した。より好ましくは30~50である。80℃の硬度がショアーD硬度で55以上になると、硬化樹脂の膨張応力緩和が悪く、湯口や空気抜き口へ応力分散ができず、一方的に膨張し、ついに鉄型をその膨張力で破損せしめることとなる。80℃の硬度がショアーD硬度で20以下の場合、夏場温度での樹脂模型硬度がショアーDで40以下となり、樹脂模型製作時の脱型工程で硬度不足を引き起こし、無理な脱型応力にて樹脂模型が変形することがある。

【0076】このように、焼失模型用樹脂組成の設定には、樹脂の量と骨格・硬化の速さ・可塑性成分やロウ・ワックス成分の溶融流出燃焼成分・硬化物の硬さ・発泡制御等が相互に関与するものであり、そのバランスが取れた最適適応範囲を見出し、本発明に到達した。

【0077】

【実施例】まず、2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)の実施例を以下に記載する。

【0078】(実施例1—樹脂液)3ツ口コルベンにクルードMDI(NCO=3.2%)34.0重量部、可塑性剤として2-エチルヘキシルアジペートを14.0重量部、ポリプロピレングリコール(MW=200)2.0重量部を仕込み、均一攪拌溶解後、徐々に昇温し、80℃で5時間攪拌し、ウレタン化反応を行い、未端NCOのウレタンレバリーマーとした。NCO=20.9%であった。これに消泡剤を0.01重量部添加混合し、多官能ポリイソシアネート成分とした。

【0079】次いで、4ツ口コルベンにエチレンジアミ

ン・プロピレンオキサライド付加物 (MW=300) 5.0重量部及びトリメチロールプロパン・プロピレンオキサライド付加物 (MW=400) 18.0重量部、可塑剤として2-エチルヘキシルアジベート10.0重量部を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空で100℃、1時間攪拌混合脱水した。カールフィッシャーによって水分を測定したところ、水分は0.015%であった。冷却後、消泡剤0.01重量部、オクチル酸亜鉛/キシレン溶液 (1.0%溶液) を微量添加し、可使時間を3分に調整した。更にロウ・ワックス成分として、密ロウを5.0重量部添加し、これを多官能ポリオール成分とした。

【0080】多官能ポリオール成分と多官能ポリソシアネート成分の配合比は1:1 (重量) である。計算値は、NCO/OHは0.88、可塑剤含有量は2.4.0重量%、ポリエーテル鎖含有量は21.7重量%、ロウ・ワックス成分の含有量は10.0重量%、多官能ポリオール成分の平均官能基数は3.43、多官能ポリソシアネート成分の平均官能基数は2.33である。

【0081】(比較例1-樹脂液) 3ツ口コルベンにクルードMDI (NCO=32%) 43.0重量部、可塑剤として2-エチルヘキシルアジベートを4.0重量部

\*部、ポリプロピレングリコール (MW=200) 2.0重量部を仕込み、均一攪拌溶解後、徐々昇温80℃にて5時間攪拌しウレタン化反応を行い末端NCOのウレタンプレポリマーとした。NCO=25.0%であった。これに消泡剤を0.01重量部添加混合し、多官能ポリソシアネート成分とした。

【0082】次いで、4ツ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサライド付加物 (MW=300) 5.0重量部及びビスフェノール・プロピレンオキサライド付加物 (MW=400) 45.0重量部、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空で100℃、1時間攪拌混合脱水した。カールフィッシャーによって水分を測定したところ水分は0.015%であった。

【0083】多官能ポリオール成分と多官能ポリソシアネート成分の配合比は1:1 (重量) である。計算値は、NCO/OHは1.02、可塑剤含有量は5.0重量%、ポリエーテル鎖含有量は23.4重量%、ロウ・ワックス成分の含有量は0重量%、多官能ポリオール成分の平均官能基数は2.26、多官能ポリソシアネート成分の平均官能基数は2.32である。

【0084】

【表1】

2液反応硬化型ウレタン樹脂液 (C) の実施例及び比較例とめ 表-1

組 成	実施例1-樹脂	比較例1-樹脂
エチレンジアミン・プロピレンオキサライド付加物 (mw=300) *	5.0	5.0
エチレンジアミン・プロピレンオキサライド付加物 (mw=400) *	7.0	—
トリメチロールプロパン・プロピレンオキサライド付加物 (mw=400) *	18.0	—
DOA	10.0	—
消泡剤	0.01	0.01
密ロウ	—	45.0
ビスフェノールP付加物 (mw=400)	—	45.0
オクチル酸亜鉛	—	—
小計	50.01	50.01
クルードMDI	34.0	43.0
ポリプロピレングリコール (mw=200) *	2.0	2.0
DOA	14.0	5.0
消泡剤	0.01	0.01
小計	50.01	50.01
合計	100.02	100.02
2液配合比 (重量比)	1:1	1:1
NCO/OH	0.88	1.02
可使時間	3分	6分
樹脂含有量 (重量%)	66.0%	95.0%
可塑剤成分含有量 (重量%)	2.4.0%	5.0%
ロウ・ワックス成分含有量	10.0%	0.0%
アルキレンオキサライド鎖含有量 (重量%)	21.7%	23.4%
ポリオール成分平均官能基数	3.43	2.26
ポリソシアネート成分平均官能基数	2.33	2.32

★印 アルキレンオキサライド含有化合物

【0085】(実施例2-樹脂液) 3ツ口コルベンにクルードMDI (NCO=32%) 32.0重量部、可塑剤として2-エチルヘキシルアジベートを5.0重量部、キシレンを8.0重量部を仕込み、均一攪拌溶解した。これにロウ・ワックス成分として密ロウを5.0重量部添加し攪拌混合した。NCO=20.5%であ

※た。これを多官能ポリソシアネート成分とした。

【0086】次いで、4ツ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサライド付加物 (MW=300) 5.0重量部、エチレンジアミン・プロピレンオキサライド付加物 (MW=400) 7.0重量部及びトリメチロールプロパン・プロピレンオキサライド付加物 (MW=400) 45.0重量部を仕込み、均一攪拌溶解後、徐々昇温80℃にて5時間攪拌しウレタン化反応を行い末端NCOのウレタンプレポリマーとした。NCO=25.0%であった。これに消泡剤を0.01重量部添加混合し、多官能ポリソシアネート成分とした。

0) 16. 0重量部、可塑剤として2-エチルヘキシルアジベート5. 0重量部を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空にて100℃1時間攪拌混合脱水した。カールフィッシャーによって水分を測定したところ水分は0. 02%であった。

【0087】冷却後、キシレンを5. 0重量部添加混合希釈し、オクチル酸亜鉛/キシレン溶液(10%溶液)を微量添加し可使時間を90秒に調整した。更にロウ・ワックス成分として、密ロウを5. 0重量部添加し、これを多官能ポリオール成分とした。

【0088】多官能ポリオール成分と多官能ポリソシアネート成分の配合比は1:1(重量)である。計算値は、 $\text{NCO}/\text{OH}$ は0. 88、可塑剤含有量は10. 0重量%、ポリエーテル鎖含有量は21. 7重量%、ロウ・ワックス成分含有量は13. 0重量%、多官能ポリオール成分の平均官能基数は3. 40、多官能ポリソシアネート成分の平均官能基数は2. 37である。

【0089】(比較例2-樹脂液)3ツ口コルベンにクルードMDI( $\text{NCO}=32\%$ )36. 0重量部、可塑剤として2-エチルヘキシルアジベートを2. 0重量部、ポリプロピレングリコール( $\text{mw}=200$ )を2. 0重量部、キシレン10を重量部仕込み、均一攪拌溶解後、徐々昇温し80℃にて1時間混合した。 $\text{NCO}=20. 5\%$ であった。これを多官能ポリソシアネート成分

\*とした。

【0090】次いで、4ツ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサライド付加物( $\text{MW}=300$ )5. 0重量部、及びトリメチロールアロバン・プロピレンオキサライド付加物( $\text{MW}=400$ )2. 0重量部、ビスフェノール・プロピレンオキサライド付加物33. 0重量部、を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空にて100℃1時間攪拌混合脱水した。カールフィッシャーにて水分を測定したところ水分は0. 02%であった。

【0091】冷却後、キシレンを10. 0重量部添加混合希釈し、オクチル酸亜鉛/キシレン溶液(10%溶液)を微量添加し可使時間を3分に調整した。これを多官能ポリオール成分とした。

【0092】多官能ポリオール成分と多官能ポリソシアネート成分の配合比は1:1(重量)である。計算値は、 $\text{NCO}/\text{OH}$ は1. 03、可塑剤含有量は2. 0重量%、ポリエーテル鎖含有量は21. 3重量%、ロウ・ワックス成分含有量は0重量%、多官能ポリオール成分の平均官能基数は2. 37、多官能ポリソシアネート成分の平均官能基数は2. 33である。

【0093】

【表2】

2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)の実施例及び比較例とめ 表-2

組 成	実施例2-樹脂液	比較例2-樹脂液
エレンジアミン・プロピレンオキサライド付加物( $\text{mw}=300$ )★	5. 0	5. 0
エレンジアミン・プロピレンオキサライド付加物( $\text{mw}=400$ )★	7. 0	—
トリメチロールアロバン・プロピレンオキサライド付加物( $\text{mw}=400$ )★	16. 0	2. 0
DOA	5. 0	—
消泡剤	0. 01	0. 01
密ロウ	8. 0	—
ビスフェノールPO付加物( $\text{mw}=400$ )	—	33. 0
オクチル酸亜鉛	若干	若干
キシレン	9. 0	10. 0
小計	50. 01	50. 01
クルードMDI $\text{NCO}=32\%$	32. 0	36. 0
ポリプロピレングリコール $\text{mw}=200$ ★	—	2. 0
DOA	5. 0	2. 0
消泡剤	0. 01	0. 01
キシレン	8. 0	10. 0
密ロウ	5. 0	—
小計	50. 01	50. 01
合計	100. 02	100. 02
2液配合比(重量比)	1:1	1:1
$\text{NCO}/\text{OH}$	0. 88	1. 02
可塑剤	9. 0%	3. 3%
樹脂含有量(重量%)	66. 0%	96. 0%
可塑剤成分含有量(重量%)	10. 0%	2. 0%
ロウ・ワックス成分含有量	13. 0%	0. 0%
アルキレンオキサライド含有量(重量%)	21. 7%	23. 4%
ポリオール成分平均官能基数	3. 40	2. 37
ポリソシアネート成分平均官能基数	2. 37	2. 33

★印 アルキレンオキサライド含有化合物

【0094】(実施例3-樹脂液)3ツ口コルベンにクルードMDI( $\text{NCO}=32\%$ )32. 0重量部、可塑

剤として2-エチルヘキシルアジベートを5.0重量部、キシレンを8.0重量部を仕込み、均一攪拌溶解した。これにロウ・ワックス成分として密ロウを5.0重量部添加し攪拌混合した。NCO=20.5%であった。これを多官能ポリイソシアネート成分とした。

【0095】次いで、4ツ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサイド付加物(MW=300)7.0重量部、エチレンジアミン・プロピレンオキサイド付加物(MW=400)8.0重量部及びトリメチロールプロパン・プロピレンオキサイド付加物(MW=400)16.0重量部、可塑性として2-エチルヘキシルアジベート5.0重量部を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空で100℃、1時間攪拌混合脱水した。カールフィッシャーによって水分を測定したところ水分は0.02%であった。

【0096】冷却後、水を0.03重量部添加し1時間均一混合した。次いでキシレンを9.0重量部添加混合希釈し、オクチル酸亜鉛/キシレン溶液(10%溶液)を微量添加し可使時間を2分に調整した。更にロウ・ワックス成分として、密ロウを5.0重量部添加し、これを多官能ポリオール成分とした。

【0097】多官能ポリオール成分と多官能ポリイソシアネート成分の配合比は1:1(重量)である。計算値は、NCO/OHは0.77、可塑性含有量は10.0重量%、ポリエーテル鎖含有量は3.7.0重量%、ロウ・ワックス成分含有量は10.0重量%、多官能ポリオール成分の平均官能基数は3.30、多官能ポリイソシアネート成分の平均官能基数は2.30である。

【0098】(比較例3-樹脂脂)3ツ口コルベンにク

ールドMDI(NCO=32%)36.0重量部、可塑性剤として2-エチルヘキシルアジベートを2.0重量部、ポリプロピレングリコール(MW=200)を2.0重量部、キシレンを10重量部、を仕込み、均一攪拌溶解後、徐々昇温し80℃にて1時間混合した。NCO=20.5%であった。これを多官能ポリイソシアネート成分とした。

【0099】次いで、4ツ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキサイド付加物(MW=300)5.0重量部、及びトリメチロールプロパン・プロピレンオキサイド付加物(MW=400)2.0重量部、ビスフェノール・プロピレンオキサイド付加物3.0重量部を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空で100℃、1時間攪拌混合脱水した。カールフィッシャーによって水分を測定したところ水分は0.02%であった。

【0100】冷却後、キシレンを10.0重量部添加混合希釈し、オクチル酸亜鉛/キシレン溶液(10%溶液)を微量添加し可使時間を3分に調整した。これを多官能ポリオール成分とした。

【0101】多官能ポリオール成分と多官能ポリイソシアネート成分の配合比は1:1(重量)である。計算値は、NCO/OHは1.03、可塑性含有量は2.0重量%、ポリエーテル鎖含有量は21.3重量%、ロウ・ワックス成分含有量は0重量%、多官能ポリオール成分の平均官能基数は2.37、多官能ポリイソシアネート成分の平均官能基数は2.33である。

【0102】

【表3】

25

26

組 成	実施例3-樹脂液	比較例3-樹脂液
エレンジアミン・プロピレンオキシド付加物 (mw=300) ★	7.0	5.0
エレンジアミン・プロピレンオキシド付加物 (mw=400) ★	8.0	—
トリメチロールプロパン・プロピレンオキシド付加物 (mw=400) ★	16.0	2.0
DOA	5.0	—
密ロウ	0.01	0.01
ビスフェノールPO付加物 (mw=400)	5.0	—
オクチル酸亜鉛	—	33.0
キシレン	若干	若干
水	9.0	10.0
	0.03	—
小計	50.04	50.01
クルードMDI NCO=32%	32.0	36.0
ポリプロピレングリコールmw=200★	—	2.0
DOA	5.0	2.0
キシレン	8.0	10.0
密ロウ	5.0	0.0
小計	50.0	50.01
合計	100.04	100.02
2液配合比 (重量比)	1:1	1:1
NCO/OH	0.82	1.03
可使用時間	2分	3分
樹脂含有量 (重量%)	66.0%	96.0%
可塑性成分含有量 (重量%)	10.0%	2.0%
ロウ・ワックス成分含有量	10.0%	0.0%
アルキレンオキシド付加物含有量 (重量%)	21.0%	21.3%
ポリオール成分平均官能基数	3.30	2.37
ポリイソシアネート成分平均官能基数	2.30	2.33

## ★印 アルキレンオキシド含有化合物

添加した水分は官能基数2.0として計算した。

【0103】(実施例4-樹脂液)3ツ口コルベンにクルードMDI (NCO=32%) 32.0重量部、可塑性成分として2-エチルヘキシルアジペートを5.0重量部、キシレンを8.0重量部を仕込み、均一攪拌溶解した。これにロウ・ワックス成分として密ロウを5.0重量部添加し攪拌混合した。NCO=20.5%であった。これを多官能ポリイソシアネート成分とした。

【0104】次いで、4ツ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキシド付加物 (MW=300) 7.0重量部、エチレンジアミン・プロピレンオキシド付加物 (MW=400) 8.0重量部及びトリメチロールプロパン・プロピレンオキシド付加物 (MW=400) 16.0重量部、可塑性成分として2-エチルヘキシルアジペート3.0重量部を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空で100℃、1時間攪拌混合脱水分した。カルフィッシャーによって水分を測定したところ水分は0.02%であった。

【0105】冷却後、キシレンを9.0重量部添加混合希釈し、オクチル酸亜鉛/キシレン溶液 (10%溶液) を微量添加し可使用時間を3分に調整した。更にロウ・ワックス成分として、密ロウを5.0重量部、水分含有量10重量%のおがくず (木材切断時に発生する木材切屑粉) 2.0重量部を添加し、これを多官能ポリオール成分とした。

【0106】多官能ポリオール成分と多官能ポリイソシ

\*アネート成分の配合比は1:1 (重量) である。計算値は、NCO/OHは0.83、可塑性含有量は8.0重量部、ポリエーテル鎖含有量は21.0重量部、ロウ・ワックス成分含有量は10.0重量部、多官能ポリオール成分の平均官能基数は3.30、多官能ポリイソシアネート成分の平均官能基数は2.30である。

【0107】(比較例4-樹脂液)3ツ口コルベンにクルードMDI (NCO=32%) 42.0重量部、キシレンを8.0重量部を仕込み、均一攪拌溶解後、徐々昇温し80℃にて1時間混合した。NCO=26.9%であった。これを多官能ポリイソシアネート成分とした。

【0108】次いで、4ツ口コルベンにエチレンジアミン・プロピレンオキシド付加物 (MW=300) 5.0重量部、及びトリメチロールプロパン・プロピレンオキシド付加物 (MW=400) 3.5重量部、ビスフェノール・プロピレンオキシド付加物30.0重量部を仕込み、キャピラリーより窒素ガスを吸引させながら、真空で100℃、1時間攪拌混合脱水分した。水1.5重量部添加し、1時間攪拌混合した。カルフィッシャーによって水分を測定したところ水分は3.02%であった。

【0109】冷却後、キシレンを8.0重量部添加混合希釈し、オクチル酸亜鉛/キシレン溶液 (10%溶液) を微量添加し可使用時間を3分に調整した。これを多官能

ポリオール成分とした。

【0110】多官能ポリオール成分と多官能ポリイソシアネート成分の配合比は1:1（重量）である。計算値は、 $\text{NCO}/\text{OH}$ は0.78、可塑剤含有量は0.0重量%、ポリエーテル鎖含有量は21.3重量%、 $\text{ロウ} \cdot \text{ワックス}$

\*ワックス成分含有量は0重量%、多官能ポリオール成分の平均官能基数は2.24、多官能ポリイソシアネート成分の平均官能基数は2.2である。

【0111】

【表4】

2液反応硬化型ウレタン樹脂液の実施例及び比較例とめ

表-4

組 成	実施例4-樹脂液	比較例4-樹脂液
エレンジアミン・プロピレンオキサジド	7.0	5.0
付加物 (mw=300) *		
エレンジアミン・プロピレンオキサジド	8.0	—
付加物 (mw=400) *		
トリメチロールプロパン・プロピレンオキサジド付加物 (mw=400) *	16.0	3.5
DOA	3.0	—
硬化剤	0.01	0.01
界面剤	5.0	—
ビスフェノールA付加物 (mw=400)	若干	30.0
オクタール酸亜鉛	9.0	10.0
キシレン	—	1.5
水	2.0	—
おがくず (水分 10%含有)	50.01	50.01
小計		
タルーFMDI NCO=32%	32.0	42.0
ポリプロピレングリコールmw=200 *	—	0.0
DOA	5.0	0.0
キシレン	8.0	8.0
界面剤	5.0	0.0
小計	50.0	50.0
合計	100.01	100.01
2液配合比 (重量比)	1:1	1:1
$\text{NCO}/\text{OH}$	0.77	0.78
可塑剤含有量 (重量%)	3.0	3.0
樹脂成分含有量 (重量%)	66.0	82.0
可塑剤成分含有量 (重量%)	8.0	0.0
$\text{ロウ} \cdot \text{ワックス}$ 成分含有量	10.0	0.0
アルキレンオキサジド含有量 (重量%)	21.0	21.3
ポリオール成分平均官能基数	3.30	2.24
ポリイソシアネート成分平均官能基数	2.30	2.30

★印 アルキレンオキサジド含有化合物

添加した水分は官能基数2.0として計算した。

【0112】次いで、これらの2液反応硬化型ウレタン樹脂液(C)を用いた樹脂模型の実施例、比較例を下記に示す。

【0113】模型は自動車部品であり、全模型重量0.8kg、肉厚部位25mm、肉薄部位0.4mm、縦長部位200mm、横長部位300mm、高さ最長部位200mmである。全体的に複雑形状を呈しており、抜き勾配が無いこともありマスターモデルからシリコンゴム型に反転し、真空注型にて模型を製作した。

【0114】マスターモデルは下記する方法によって作成する。つまり、光造形機の樹脂収容容器内に光硬化性アクリル樹脂液を仕込み、樹脂収容容器内に設置した昇降自在支持ステージを樹脂液面から微量上昇させることにより、支持ステージ上に樹脂液を供給し、その薄層を形成する。次いで、この薄層に対して、造形すべき樹脂模型の形状データに基づいてコンピュータ制御された光りを照射することにより、固体状の硬化樹脂層を形成※

※する。次いで、この硬化樹脂層上に反応硬化性樹脂液を供給して更に薄層を形成させ、この薄層に対してコンピュータ制御された光りを照射することにより、前記硬化樹脂層上にこれと連続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層を形成する。そして、コンピュータ制御によって光照射されるパターンを変化させながら、あるいは変化させずに、この工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されて、立体的な形状物として樹脂模型が造形される。このようにして立体的な形状に造形された樹脂模型を、収容容器の支持ステージより切り離し、取り出す。樹脂模型の表面に残存する未反応の樹脂液を有機溶剤で洗浄除去する。この洗浄用有機溶剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどがある。その後、光照射によって更にポストキュアを行い、完全硬化させる。そして、硬化樹脂模型の側面にはみ出したバリをカッターでそぎ落とす上

げを行う。これにより形成された樹脂模型の表面には、可塑剤のブリード及びタックがなく、正常な模型となった。また、本樹脂液は光照射で瞬間的に硬化した。硬化樹脂模型の硬度は、ショアD硬度で75であった。

【0115】マスターモデルからシリコン型への反転は次の通りである。ゲート・注入口を決定し、マスターモデルにプラスチック棒のゲートとを接合し、容器内に仮り留めし、離型剤処理を行う。透明RTVシリコン樹脂液（信越化学（株）KE1606）と硬化剤樹脂液（信越化学（株）CAT-REG）を 20：1 で混合容器に取り出し、攪拌機で混合後、真空脱泡槽にいれ、真空状態・脱気リーク状態を数回繰り返し、そして樹脂液表面に浮き上がった混合気泡を破泡せしめ脱泡する。次いで、マスターモデル及びゲートを仮留めした容器に、混合した透明RTVシリコン樹脂液をゆっくりと流し込む。流し込み時の気泡を完全に脱泡させるために、再度真空槽に入れ減圧状態において10分保持し脱泡した。そして、真空槽より取り出し、1昼夜常温硬化させて、マスターモデルを包含した透明RTVシリコンの硬化物を得る。この透明シリコンを、マスターモデルに記したパーティクルラインを狙って、ナイフで透明シリコン硬化物を2型に切断し、マスターモデルを取り出す。ゲートの先端部位をカッターにて切断し注入口とする。一方空気抜き口を作成するためにナイフで透明シリコン型をVカットする。こうして注入口と空気抜き口を上部に持つ透明シリコン割り型を作成する。そして、割り型を位\*

模型実施例及び比較例

\* 置決めボスに沿って正しく合わせ、テープでしっかりと固定し、注入口にプラスチックローレットを差し込んで固定し、注型樹脂液の受け皿とする。

【0116】実施例、比較例の樹脂液から真空注型にてそれぞれの模型製作した方法は次の通りである。真空槽内にシリコン型を設置し、セットされた2個の容器に多官能ポリオール成分（A）を50部、もう一方の容器に多官能ポリイソシアネート成分（B）を50部計量しセツとする。真空槽を減圧にし、次いで真空槽内の多官能ポリオール成分（A）を入れた容器セットから真空槽外へ導かれた回転用ノブを回転させることでこの容器を傾け、多官能ポリイソシアネート成分（B）の入った容器へ多官能ポリオール成分（A）を流し込む。その後ただちに、多官能ポリイソシアネート成分（B）の入った容器に取り付けられた攪拌棒を回転させて、2液を混合する。この2液混合物容器から真空槽外へ導かれた回転用ノブを回転させることで、透明RTVシリコン型注入口に固定したプラスチックローレットへ、2液混合物を流し込む。これによって、透明RTVシリコンの模型形状空間20 部位に2液混合物が流し込まれる。そして、直ちに真空槽の真空を破り、真空槽内を常圧に戻す。ここまでの作業を手きわく実施し、約40秒以内に終了する。

【0117】樹脂模型の実施例及び比較例をまとめて表一に示す。

【0118】

【表5】

まとめ

表一5

比較項目	実施例1－ 模型	比較例1－ 模型	実施例2－ 模型	比較例2－ 模型
使用樹脂	樹脂液	実施例1－ 樹脂液	比較例1－ 樹脂液	実施例2－ 樹脂液
	硬化タイプ	2液硬化	2液硬化	2液硬化
	可使時間	3分	6分	90秒
作業性	液温	20℃	20℃	20℃
	型温	20℃	20℃	20℃
	成型可能時間	2時間	翌日	30分
	後硬化条件	20℃1日	20℃1日	20℃1日
	成形工法	真空注型	真空注型	真空注型
硬化模型	硬化物外観	OK	OK	OK
	タック	OK	OK	OK
	形状保持	OK	OK	OK
	発泡	OK	OK	OK
	シャープ性	OK	OK	OK
	リブ立ち性	OK	OK	OK
	割れ	OK	OK	OK

OKは「問題なし」であることを示す。

【0119】

※50※【表6】



比較項目	実施例3- 模型	比較例3- 模型	実施例4- 模型	比較例4- 模型
樹脂液	実施例3- 樹脂液	比較例3- 樹脂液	実施例4- 樹脂液	比較例4- 樹脂液
硬化タイプ	2液硬化	2液硬化	2液硬化	2液硬化
可成時間	2分	3分	3分	3分
液温	20℃	20℃	20℃	20℃
型温	20℃	20℃	20℃	20℃
成型可能時間	60分	12時間	30分	60分
後硬化条件	20℃1日	20℃1日	20℃1日	20℃1日
成形工法	真空成型	真空成型	真空成型	真空成型
硬化物外觀	OK	OK	OK	OK
タック	OK	ややあり	OK	有り
形状保持	OK	OK	OK	ボイド発生
発泡	難発泡でOK	OK	難発泡でOK	発泡大*
シャープ性	OK	OK	OK	OK
リブ立ち性	OK	OK	OK	OK
割れ	OK	OK	OK	OK

\*発泡大きく、肉薄部位は極薄表皮層/内部空隙となり、正常な形状保持は困難である。

OKは、「問題なし」であることを示す。

【0120】本発明の反応硬化性樹脂液を用いた樹脂模型による精密製造工程条件及び製造実施例、比較例を記載する。

【0121】模型製作以後の、精密製造工程は以下の通りである。

【0122】1. 模型準備：樹脂模型にロストワックからなる湯口を接合する。

【0123】2. コーティング：ジルコニアゾル・電融ジルコニアから成るスラリーに浸漬し、スタッコ粒として電融ジルコニアを振りかけ3時間乾燥し初層とする。次いで、コロイダルシリカ・ムライトから成るスラリーに浸漬し、スタッコ粒として溶融シリカを振りかけ2時間乾燥させる。この操作を10回繰り返しコーティングを終了する。

【0124】3. 脱ロウ：コーティングした樹脂模型の湯口ヘドライヤーにて熱風をあて、約1時間加熱する。ロストワックス部位を脱ロウすると共に樹脂模型の加熱分解・液化流失を促す。

【0125】4. 1次焼成：脱ロウ後、ガス炉に設置し徐々に昇温、200℃で30分保持し、樹脂模型の加熱分解・焼成を促す。更に徐々に昇温して550℃で60分保持し、樹脂模型の焼成消失を行う。更に徐々に昇温\*

\*し、1100℃で樹脂模型の完全焼成・鈍型の強化とする。

【0126】5. 2次焼成：鈍型内部の灰分を除去後、電気炉に設置して850℃で1時間焼成し、鈍型の付着水分を除去する。

【0127】6. 金属溶解：真空溶解製造炉の溶解炉において、Ti-6.4合金をアルゴンガス気流下に溶解する。溶解温度は、1700℃である。

【0128】7. 鋳込み：Ti合金溶解後直ちに鋳込みを行う。鋳込み後、炉内において徐冷する。

【0129】8. 湯ばらし：ハンマーにて鈍型をばらし、鋳物を取り出し、湯道を切断後、ショットブラスト、サンドブラストによって付着残留耐火物を除去する。

【0130】目視検査：目視で、鋳物の外形形状・表面のボイド発生・エッジのシャープさ・肉薄部位リブ立ち等をチェックする。

【0131】反応硬化性樹脂液を用いた樹脂模型による精密製造の実施例と比較例を表7～8にまとめ以下に記載する。

【0132】

【表7】

鋳造実施例比較例No		実施例1- 鋳造	比較例1- 鋳造	実施例2- 鋳造	比較例2- 鋳造
模型実施例比較例No		実施例1- 模 型	比較例1- 模 型	実施例2- 模 型	比較例2- 模 型
鋳 型	鋳型ヘヤークラック発生	OK	ヘヤークラック発生	OK	ヘヤークラック発生
	鋳型割れ発生	OK	OK	OK	発生
鋳 物	鋳物外形形状	OK	やや変形	OK	やや変形
	鋳物表面のポイド	OK	有り	OK	OK
	鋳物肉薄部位の欠損	OK	少々	OK	OK

OKは、「問題なし」であることを示す。

【0133】

\* \* \* [表8]

樹脂模型を用いた精密鋳造の実施例と比較例 表-8

鋳造実施例比較例No		実施例-3 鋳造	比較例-3 鋳造	実施例-4 鋳造	比較例-4 鋳造
模型実施例比較例No		実施例-3 模 型	比較例-3 模 型	実施例-4 模 型	比較例-4 模 型
鋳 型	鋳型ヘヤークラック発生	OK	発生	OK	少々
	鋳型割れ発生	OK	発生	OK	OK
鋳 物	鋳物外形形状	OK	変形	OK	やや変形
	鋳物表面のポイド	OK	OK	OK	あり
	鋳物肉薄部位の欠損	OK	OK	OK	あり

OKは、「問題なし」であることを示す。

【0134】

【発明の効果】ロストワックス法による精密鋳造において、消失模型となるロウ模型は肉厚1mm以下の部位を有する場合、ロウ・ワックスの強度不足によって切削加工するにせよ、金型へ射出成形するにせよ、製作が困難である。本発明によれば、肉厚0.5mmの模型を簡単に製作することができる。つまり、本発明においては、  
40 極肉薄精密鋳造部品が生産可能となり、カメラ・時計・びげ剃り・携帯電話、自動車部品、航空機部品などの精密鋳造部品幅広く適応されると言った大きな効果が現れる。

【0135】尚、1mm程度の肉厚を有するロウ模型の場合、その取り扱いには細心の注意を払わねば、肉薄部位が破損し易く、また曲がり・折れ易いが、本発明の樹脂模型はロウ模型よりも強度・弾力性は遙かに優れている。

【0136】特に、生産数量が1,000個、10,000個※50

※00個と数が増加すると、細心の注意を払っても、従来のロウ模型では非常に困難な作業となっていたが、本発明の樹脂模型とよれば、模型自体の強度・弾力性がはるかに優れているので、精密鋳造業者にとっては模型の取り扱いが非常に楽になると言った効果がある。

【0137】また、ロウ模型はシャープなエッジを出しにくいが、本発明に係る樹脂模型は、模型表面が樹脂で覆われ、ロウ成分が樹脂骨格に埋没しているため、綺麗な鋭いエッジを出すことができる。このように、樹脂を骨格とした樹脂模型とすることにより、模型の形状に多様性が出るため、複雑な形状をした薄物には絶対的な優位性があるものである。

【0138】さらに、従来のロウ模型は、真夏の温度では形状が崩れる危険性が高いため、恒温室に保存される必要があったが、本発明に係る樹脂骨格にロウ成分が埋没した樹脂模型の場合、真夏の温度でも形状保持には十分な硬度を有するので、恒温室で保存せねばならない

どの厳しい管理は必要がないと言った効果もある。  
【0139】さらにまた、本発明に係る樹脂模型には、可塑剤成分が多量に含有されており、脱ロウ・焼成工程で、溶融、分解、流出しやすく、鋳型が割れることがな

い。また、ロウ・ワックス成分が加えられていることから、益々この効果は有効性を発揮する。さらに、水分添加することによって微発泡樹脂模型となるので、その効果は計り知れない。

# フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup> C 08 G 101:00)	識別記号	F I	テーマコード(参考)
(72)発明者 田中 誠幸 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内		(72)発明者 北 太郎 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内	
(72)発明者 春日 智信 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内		(72)発明者 鎌田 和樹 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内	
(72)発明者 恩曾 恵一郎 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内		(72)発明者 菊地原 正人 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内	
(72)発明者 松山 礼二 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内		Fターム(参考) 4E093 GA01 GA03 GA04 GA06 GA07 GD01 4J034 BA05 BA06 BA07 BA08 CA03 CA04 CA05 CA14 CA15 CA19 CB02 CB03 CB04 CB05 CB07 CB08 CC03 CC08 DB03 DB04 DB05 DB07 DF12 DF16 DF20 DG03 DG04 DG14 DP18 DP20 GA06 HA01 HA06 HA07 HC12 HC13 HC22 HC33 HC34 HC35 HC46 HC52 HG01 HG04 HC67 HC71 HC73 MA12 MA22 MA26 NA03 QA02 QA03 QC01 QD03 RA11 SA02	
(72)発明者 水野 久 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内			
(72)発明者 高瀬 彰 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内			
(72)発明者 大井 隆治 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内			
(72)発明者 松村 実 神奈川県相模原市橋本台3丁目11番10号 湘南デザイン株式会社内			